

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-509339

第7部門第1区分

(43) 公表日 平成7年(1995)10月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
H 0 5 B 33/10		6929-3K	
C 0 9 K 11/06	Z	9280-4H	
H 0 5 B 33/14		6929-3K	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平6-504320
(86) (22) 出願日 平成5年(1993)7月26日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)1月27日
(86) 国際出願番号 PCT/GB93/01574
(87) 国際公開番号 WO94/03031
(87) 国際公開日 平成6年(1994)2月3日
(31) 優先権主張番号 9215929.2
(32) 優先日 1992年7月27日
(33) 優先権主張国 イギリス (GB)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71) 出願人 ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ
ー リミテッド
イギリス国、ケンブリッジ シービー1
2 ジェービー ステーション ロード 13
(72) 発明者 フレンド リチャード ヘンリー
イギリス国、ケンブリッジ エスビー3
9 エルジー バートン ロード 37
(72) 発明者 ホルムズ アンドリユー ブルース
イギリス国、ケンブリッジ シービー2
2 エイエル ニュートン ロード 19
(74) 代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス装置

(57) 【要約】

エレクトロルミネッセンス装置は、陰極と陽極との間に配置した少なくとも2つの活性な半導体共役重合体発光層を有する。これらの層は、少なくとも2つの層の少なくとも一部がデバイスの発光帯域にあるよう配置する。

請求の範囲

1. エレクトロルミネッセンス装置であって、
正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層と、
励起された際に第1の波長の放射を発するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、
励起された際に第2の波長の放射を発するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第2の層と、
負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層と、
前記層に対して電界をかけるのを可能とする手段とを備え、第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部が該装置の発光帯域に位置し、前記発光帯域は、正および負の電荷担体が互いに結合して励起子を形成する該装置の捕獲領域にわたって延在すると共に、前記励起子が放射活性をもって減衰する前に移動する距離の幅特性を有し、これにより該装置に対する電界の印加の際に、前記第1および第2の重合体層の両者がそのそれぞれの波長で放射を発することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
2. 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、発光帯域の幅が200nm未満であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
3. 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層が50nm未満の厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
4. 請求項1または2記載のエレクトロルミネッセンス装置において、前記第2の重合体層と前記第2の電荷担体注入層との間に半導体共役重合体の第3の層があることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
5. 請求項4記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が50nm未満の厚さを有することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
6. 請求項4または5記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が、第2の電荷担体注入層に隣接するバリア層を構成することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

のPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

14. 請求項1乃至10のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の重合体層がポリ(アルキルチエニレン)から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
15. 請求項11記載のエレクトロルミネッセンス装置において、共重合体が、共重合体の吸の形成の際の除去に対して実質的に安定な改質基を組入れることにより励起した共重合体の所定割合のビニル基を有する共役ポリ(アリーレンビニレン)共重合体であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
16. 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層が約50nmの厚さを有するMEHPPVの層であり、第2の層が200nm未満の厚さを有するPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
17. 請求項16記載のエレクトロルミネッセンス装置において、約20nmの厚さを有する、第2の層と第2の電荷担体注入層との間のバリア層を備えることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
18. 請求項1記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層が約500nmの厚さを有するP3DTの層であり、第2の層が約100nmの厚さを有するPPVであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
19. 請求項4、5、6または17のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層がPPVとPDMeOPVとの共重合体であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。
20. エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、
正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、
前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中において可溶性の重合体の第1の層を付着させて第1の所定の厚さとし、
第2の溶剤の溶液中において前駆体の形態の重合体の第2の層を付着させて第2の所定の厚さとし、
デバイスを熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、
負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる工程を含み、
第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部がデバイスの発光帯域に位置す

7. 請求項4、5または6のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第3の層が発光性であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

8. 請求項1乃至7のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の層と第1の電荷担体注入層との間に異なる重合体層があることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

9. 請求項1乃至8のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の電荷担体注入層がカルシウムであることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

10. 請求項1乃至9のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の電荷担体注入層が、インジウム-酸化锡であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

11. 請求項1乃至10のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、半導体共役重合体が、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)の置換誘導体、および当該重合体を含む共重合体よりなる群から選択されることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

12. 請求項1乃至10のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第1の重合体層が、MEHPPV、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルペンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ベンチロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-ドデシルロキシ-1,4-フェニレンビニレン)よりなる群から選択されるポリ(2,5-ジアルコキシフェニレン-ビニレン)であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置。

13. 請求項1乃至12のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス装置において、第2の重合体層が、次の式:



るよう第1および第2の所定の厚さを選択することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

21. 請求項20記載の方法において、請求項1乃至19のいずれかに記載のデバイスの製造に使用することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法。

エレクトロルミネッセンス装置

発明の分野

この発明は、エレクトロルミネッセンス装置 (electroluminescent devices) 特に発光層として共役重合体を有するこの種のエレクトロルミネッセンス装置 (デバイス) に関する。

発明の背景

本発明が関する種類のエレクトロルミネッセンス装置は、例えばPCT/WO90/13148号に記載されている。バロウズ (Burroughes) らによるネイチャー (Nature) (1990) 347, 539の記事およびブラウン (Braun) とヒーガー (Heeger) によるアプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters) (1991) 58, 1982 の記事も参照することができる。

これらの装置は、溶液加工技術を使用して大きな面積に渡って作製することができるため、大面積の平坦なパネルディスプレイとしての可能性を与えるものである。これらのエレクトロルミネッセンス装置 (EL) の基本的な構造は、2つの電極の間に挟持された重合体膜を備えるものであり、電極の一方によって電子が注入され、もう一方によって正孔が注入される。

ネイチャー誌 (Nature) の参考文献では、電荷注入電極の選択により電子および正孔の注入割合のバランスをとる重要性が認識されている。このような重合体については、電子の注入および転送の方が正孔の場合と比較して達成するのがより容易でないことは明らかであるが、このことは、アプライド フィジックス レターズ (Applied Physics Letters) の記事に説明されているように、カルシウムのような低い仕事関数の金属を陰極接点層として使用した場合に、デバイス効率が改良されるという事実によって示されている。ホトルミネッセンスに関する研究から、このような重合体における励起子について、放射活性のない重要な減衰チャンネル (non-radiative decay channel) は、消光部位として作用する

も一つの共役重合体層を配置し、一方が他方に対して有害な効果を与えることなく同時に励起させて放射を放出する必要があることを突き止めた。

共役重合体の2つの層を用いて作製したエレクトロルミネッセンス装置を開示するスミトモのEP-A-0443861号を参照する。この装置 (デバイス) では、一方の層のみが励起されて放射を放出し、他方の層は光発光層への電荷の転送を増強するための電荷転送層として使用されている。

発明の要旨

本発明の1つの面によれば、正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層と、励起された際に第1の波長の放射を発生するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第1の層と、励起された際に第2の波長の放射を発生するよう選択されたバンドギャップを有する半導体共役重合体の第2の層と、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層と、前記層に対して電界をかけることを可能とする手段とを備え、第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部がデバイスの発光帯域に位置し、前記発光帯域は、正および負の電荷担体が互いに結合して励起子を形成するデバイスの捕獲領域にわたって延在すると共に、前記励起子が放射活性をもって減衰する前に移動する距離の幅特性を有し、これによりデバイスに対する電界の印加の際に、前記第1および第2の重合体層の両者がそのそれぞれの波長で放射を発生することを特徴とするエレクトロルミネッセンス装置が提供される。

前記したように、共役重合体に関して既に公開された研究からは、複数の層を使用して発した放射の色を制御するのが可能であることは、容易に明らかではない。

本発明者らは、励起子の放射活性な減衰を介して光が発出される発光帯域を形成するのが可能であることを見出した。この帯域は、励起子が形成されるデバイスの捕獲領域に起因する幅を有し、これは励起子の拡散特性にも関連する。発光帯域の幅は、捕獲領域のものと略同一とすることができるか、またはそれを越えるものとすることができ、この場合は放射活性をもって減衰する前に励起子がそこから拡散する。従って、第1および第2の層の両者がこの特徴的な幅内にある

特表平7-509339 (3)

帯電欠陥への励起子の拡散によるものであることが特定されている。金属注入電極は多くの欠陥状態を与え得るものであり、発光 (重合体) 層とカルシウム (電極) 層との間に付加的な層を導入することにより、効率を実質的に向上させることができる。このためには、ポリ (メチルメタクリレート) PMMAマトリックス中の分子半導体、2- (4-ビフェニル) -5- (4-tert-ブチルフェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール (ブチルPBD) が使用されている。この層は、金属接点への励起子の移動を防止すると共に、電子の注入を増強するように働くものである。これに関連して、「共役重合体に基く発光ダイオード: 色および効率の制御」、ピー. エル. バーン (P. L. Burn)、エー. ビー. ホームズ (A. B. Holmes)、エー. クラフト (A. Kraft)、アー. アール. ブラウン (A. R. Brown)、ディー. ディー. シー. ブラッドレイ (D. D. C. Bradley) およびアール. エイチ. フンフレッド (R. H. Friend)、シンポジウムエヌ (N)、エムアールエス (MRS) 秋季総会、ボストン、1991年12月、エムアールエス (MRS) シンポジウム講演録、247, 647-654 (1992) を参照することができる。

例えば、PCT/WO92/03490号に記載されているように (この内容を参考によりここに援用する)、PPVはそのバンドギャップを調節するために化学的に改変することができる。例えば、ポリ (2, 5-ジアルコキシフェニレンビニレン) は、PPVに対して0. 4 eV程度レッドシフトする。PPVとポリ (2, 5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、PDMeOPVとの共重合体により、バンドギャップの精密な調整 (fine-tuning) が可能となる。更に、前駆体残留性基 (precursor leaving-groups) の制御した除去により、PPVの場合に対するギャップのレッドおよびブルーシフトの両者が可能となるが、この中、後者は、非共役基の存在による鎖に沿った共役が中断することによって達成される。

従って今日まで、共役重合体を使用してエレクトロルミネッセンス装置から発せられた光の色に対して、手に行うことのできる制御の量は限定されたままである。本発明は、より広い範囲のカラー発光を有するエレクトロルミネッセンス装置を提供することを意図するものである。

共役重合体層を使用するエレクトロルミネッセンス装置ではこれは未だ達成されておらず、単純な事項ではないが、その理由として、本発明者らは、少なくと

部分を有することを確実にすることにより、励起子は両者の層に存在することとなり、第1および第2の層から放射が生じることとなる。この効果はここに説明する実験から正に明確に確認し得るものであるが、実際の観察を支持すべく展開し得る異なる理論がある。ここに説明する1つの理論は、励起子についての特徴的な拡散長さにより発光帯域の臨界的な幅が決定されるというものであるが、他の可能性もある。従って、本発明者らは、少なくとも2つの層が発光帯域内の部分を有するよう重合体層の厚さを選択することにより、多層エレクトロルミネッセンス装置の性質を制御できることを特定した。1つの面では、この発明は、異なるバンドギャップを有する幾つかの重合体層の使用に関し、ここで層の厚さは発光帯域より小さいか、またはこれと対比し得るよう選択するものとする。この結果、2以上の層で励起子が生じ、このことから2以上の層から光が発する。次いで、これにより、1つの層を用いて達成できるより広いスペクトル範囲を有する光が発せられる。これにより (必要に応じてカラーフィルターを共に用いて) 白色光源の製造が可能となり得る。

観察された効果の奥底にある理論がどのようなものであれ、実験的な証拠は、発光帯域の幅が50 nm程度のものであるという効果に至る筈である。従って、好適な態様では、第1の層は50 nm未満の厚さを有するものとする。勿論、発出する放射の必要な色に応じて、2以上のこの種の層を設けることができる。一般的に言うと、発光帯域は200 nm未満の幅に渡って延在し得るが、これは重合体層および電荷担体注入層の性状に依存する。

電荷担体注入層に対する発光帯域の配置は、重合体層内の電子および正孔の移動度および注入機能に依存し、後記するモデルを使用してそれぞれの特定の場合について決定することができる。

1つの態様では、前記第2の重合体層と前記第2の電荷担体注入層との間に半導体共役重合体の第3の層があるものとし、第3の重合体層の厚さは50 nm未満とする。発光帯域は、2つの層の一部、一方の層の一部と他方の層の全部、または2つの層の一部と他の層の全部を含むことができる。

エレクトロルミネッセンス装置は、必ずしも電界発光性ではないが、その代りにバリエーションとして機能する、第2の電荷担体注入層に隣接する共役重合体の付加

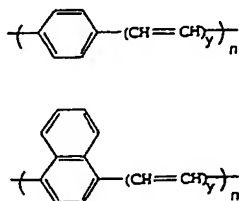
的な層を形成することができる。

好ましくは、第2の電荷担体注入層はカルシウムとし、第1の電荷担体注入層はガラス基体上に被覆されたインジウム-酸化錫とする。

ここで使用する「共役重合体」という用語は、主鎖が完全に共役し、鎖の長さによって延長されたパイ分子軌道を有するか、または実質的に共役するが、主鎖に沿って種々の位置で無作為にもしくは規則的に共役が中断される重合体を示すものである。その範囲には、ホモ重合体および共重合体が包含される。本発明は、薄いエレクトロルミネッセンスフィルムを形成し得るいずれの共役重合体も利用することができる。

特に、好適な共役重合体には、ポリ(p-フェニレンビニレン) PPVおよび当該重合体を含む共重合体が包含される。それぞれの層に対して使用される重合体の好適な特徴としては、融点、湿分および昇温した温度に対する露呈に対して安定であるべきであり、下部層に対する良好な接着性、熱およびストレスにより誘導される亀裂に対する良好な抵抗性、収縮、膨潤、再結晶化または他の形態変化に対する良好な抵抗性を有するべきである。更に、重合体膜は、例えば、高い結晶化度および高い溶融温度によって、イオン/原子移動過程に対して弾力的であるべきである。特に好適な重合体は、前記言及した文献、特にPCT/WO90/13148号(この内容を参考によりここに援用する)に記載されている。特に適切な重合体は、ポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)である。例として、MEHPPV、ポリ(2-メトキシ-5-(2-メチルベンチロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-ベンチロキシ-1,4-フェニレンビニレン)、およびポリ(2-メトキシ-5-ドデシルオキシ-1,4-フェニレンビニレン)、または長い可溶性アルコキシ基、直鎖または分岐である少なくとも1つのアルコキシ基を有する他のポリ(2,5-ジアルコキシフェニレンビニレン)がある。他の適切な共役重合体はポリ(アルキルチエニレン)から選択することもできる。1つの例はポリ(3-ドデシルチエニレン)である。

共役重合体の膜は、好ましくは次の式：

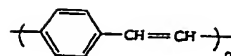


または共役重合体における電界発光の性質を維持する代替的な結合構成とすることもできる(式中、yは2、3、4、5、6、7…を表す)。

ここでも同様に、環系は前記した種々の置換基を担持することができる。

これらの種々の異なるPPV誘導体は、異なる半導体エネルギーギャップを有し得る。エレクトロルミネッセンス装置内での層の順序付けは、個々のバンドギャップによって影響される。層は、層間の境界で電荷の捕捉がないように順序付けすべきである。

本発明で使用するのに特に適切な他の重合体は、PCT/WO92/03490号(この内容を参考によりここに援用する)に記載されている半導体共重合体である。好適な態様では、共重合体は共役ポリ(アリーレンビニレン)共重合体であり、共重合体の鎖の形成の際の除去に対して実質的に安定な修飾基を含ませることにより飽和した一定割合の共重合体のビニル基を有するものである。飽和したビニル基の割合により共役の程度を調節し、これにより共重合体の半導体バンドギャップを変調させる。

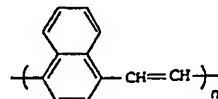


(式中、フェニレン環は、必要に応じてアルキル(好ましくはメチル)、アルコキシ(好ましくはメトキシまたはエトキシ)、または共役重合体における電界発光の性質を維持する他のいずれかの置換基からそれぞれ独立に選択される1以上の置換基を担持し得る)のポリ(p-フェニレンビニレン) [PPV] の膜とする。

その置換された誘導体を含むポリ(アリーレンビニレン)のいずれか、またはポリ(アリーレン)のいずれかも適切である。この明細書全体に於いて、「アリーレン」という用語は、ヘテロアリーレン並びに融合環構造を含む1以上の環構造を組み入れたアリーレンを含む全ての種類のアリーレンをその範囲に包含することを意図する。

ポリ(p-フェニレンビニレン)から誘導される他の共役重合体も、本発明のエレクトロルミネッセンス装置における重合体膜として使用するのに適切である。この種の誘導体の典型的な例は、次のようにして誘導される重合体である：

(i) 式(1)のフェニレン環を融合環系により置換する、例えば、フェニレン環をアントラセンまたはナフタレン環系により置換して、例えば、次のような構造を与える：



または共役重合体における電界発光の性質を維持する代替的な結合構成とする

こともできる。

これらの代替的な環系も、フェニレン環に随って前記した種類の1以上の置換基を担持することができる。

(ii) それぞれのフェニレン環(または(i)に前記した他の代替的な環系)に関連するビニレン部分の数を増加させ、例えば次のような構造を与える：

好ましくは本発明で使用する重合体は、共役した形態へと実質的に変換される前駆体として、または本質的に可溶性の重合体として加工され得るものとする。これに関連して、PCT/WO90/13148号(この内容を参考によりここに援用する)を参照することができる。

更に本発明によれば、エレクトロルミネッセンス装置の製造方法であって、正の電荷担体を注入するための第1の電荷担体注入層を設け、前記電荷担体注入層の上に、第1の溶剤の溶液中の可溶性の重合体の第1の層を付着させて第1の所定の厚さとし、第2の溶剤の溶液中で前駆体の形態の重合体の第2の層を付着させて第2の所定の厚さとし、デバイスを熱処理し、これにより前駆体を不溶性であるその重合体へと変換し、負の電荷担体を注入するための第2の電荷担体注入層を付着させる工程を含み、第1および第2の層のそれぞれの少なくとも一部がデバイスの発光領域に位置するように第1および第2の所定の厚さを選択することと特徴とするエレクトロルミネッセンス装置の製造方法が提供される。

「エレクトロルミネッセンス装置の製造」と題した同日付けで出願した本出願人による同時係属中の出願(Page White and Farrer Ref. 74148/VRD)(この内容を参考によりここに援用する)を参照することができる。

本発明のより良い理解のために、またこれをどのように実施して効果をもたらすかを示すために、例として添付図面をここで参照するものとする。

図面の簡単な説明

図1a、1bおよび1cは、a) PPV、b) PPVとPDMOPVとの共重合体、およびc) MEHPPVの化学構造を示す。

図2aは、対数-対数目盛で4つのデバイスのそれぞれの電界の強さに対する電流密度を示す。

図2bは、等分目盛で電圧に対する電流密度を示す。

図3a~3dは、4つのエレクトロルミネッセンス装置1~4Vの構造を概略的に示す。

図4は、(a) サンプル1、(b) サンプル11、(c) サンプル111、(d) サンプル1V、(e) 単層共重合体エレクトロルミネッセンス装置、(

f) 単層PPVエレクトロルミネッセンス装置の電界発光スペクトル(全て1のピーク発光に対して標準化しオフセットしたもの)、(g)~(i)重合体a、bおよびc自体の吸収スペクトルを示す。曲線gは重合体c) MEHPPVに対応し、曲線hは重合体a)に対応し、曲線iは重合体b)に対応する。

好適な態様の説明

3つの異なる半導体ポリ(アリーレンビニレン)を、この発明を説明するために使用する。

(a) (図1a) ポリ(p-フェニレンビニレン)、PPVを、メタノールに可溶性のテトラヒドロチオフェニウム(THT)残留性前駆体重合体から加工した。PPVは、約2.5 eVの σ - σ^* バンドギャップを有する。

(b) (図1b) PPVへのランダム前駆体共重合体と、メタノールに可溶性であるポリ(2,5-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、PDMOPVとから共重合体を調製した。単量体の供給比率は9:1とした。この種の共重合体の合成は、例えば、バーン(P. Burn)らによりエムアルエス(MRS)、ボストン、1991年で提示され、マッ、レス、ソック、シンプ(Ust. Res. Soc. Symp.) 1992 247, 647-654で公開された「共役重合体に基づくLED:色および効率的制御」と題された論文に記載されている。ここで使用する実験条件下で、熱変換の後に得られる重合体のバンドギャップは、ジアルコキシ置換フェニレンに隣接するビニル炭素における除去されていないメトキシ基の存在のために、PPVに対してブルーシフトする。この結果得られる共重合体は、約2.6 eVの σ - σ^* バンドギャップを有する。

(c) (図1c) 使用した第3の重合体は、ポリ(2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシロキシ)-1,4-フェニレンビニレン)、MEHPPVである。長いアルキル側鎖基のために、PPVのこの誘導体は可溶性であり、クロロホルムから加工するものとした。これは約2.2 eVの σ - σ^* バンドギャップを有する。

PPVのTHT残留性基前駆体および共重合体の両者は、溶剤の溶液でのスピニングにより積層することのできる種類のものであり、乾燥させると安定な層

た。その後サンプルを熱処理し、層21では共重合体へと、層22ではPPVへと前駆体の熱変換を発生させた。最後に、層23上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

図3bに示すデバイス11は次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、50 nmの厚さでMEHPPVの第1の層31をスピニングし、これを乾燥させた後、PPV32への前駆体を50 nmの厚さでスピニングし、乾燥させた。その後、共重合体33への前駆体を20 nmの厚さでスピニングにより積層した。第1の層31はクロロホルムの溶液に積層し、第2および第3の層32、33はメタノールの溶液に積層した。デバイスを熱処理し、層32および33の前駆体をそれぞれ重合体PPVおよび共重合体へと熱変換した後、カルシウム接点2を層33の上に真空蒸着した。

図3cに示すデバイス111は次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、共重合体への前駆体の第1の層41を20 nmの厚さでスピニングした。前駆体を乾燥させた。MEHPPVの第2の層42を50 nmの厚さでスピニングにより積層して乾燥させた後、PPVへの前駆体の第3の層43を150 nmの厚さでスピニングにより積層する。この層が乾燥した後、共重合体への前駆体の第4の層44を20 nmの厚さでスピニングにより積層した。その後デバイスを熱処理し、前駆体をそれぞれの共役重合体へと熱変換し、層44の上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

図3dに示すデバイス1Vは次のように形成した。インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1上に、共重合体51への前駆体を20 nmの厚さでスピニングした。その後これを乾燥させた。PPV52への前駆体を30 nmの厚さでスピニングにより積層して乾燥させた後、共重合体53への前駆体を20 nmの厚さでスピニングにより積層した。その後サンプルを熱処理し、第3の層53上にカルシウム接点2を真空蒸着した。

これらの構造において、カルシウム接点2は負の電荷担体を注入するための陰極として働き、インジウム-酸化錫は正の電荷担体を注入するための陽極として働く。参照番号4は負の接点を示し、参照番号6は正の接点を示す。

デバイス11、111および1Vにおいて、カルシウム接点2に隣接する層は、

を形成し、この上に異なる層を積層することができる。これにより、一旦層を乾燥させたならば、付加的な重合体層の積層する付着により最初の層が除去されることがないため、多層構造の形成が可能となる。2つのTHT残留性基前駆体重合体はクロロホルムに不溶性であるが、メタノールには可溶性である。MEHPPVはクロロホルムに可溶性であるが、メタノールには不溶性である。この溶剤の差異により、MEHPPVの除去を伴うことなくMEHPPVの層の頂部に前駆体の層をスピニングすることが可能となる(逆もまた同じ)。かくして3つの異なる重合体により構成される多層構造を作製した。

共役重合体の多層デバイスを次のように形成した。インジウム-酸化錫(ITO)被覆したガラス基板をアセトンを用いて、その後プロパン-2-オール(オール)を用いて、両者とも超音波浴中で完全に洗浄した。重合体または前駆体の層(前記説明したように一方が他方の頂部にあるものとする)をスピニングすることにより多層構造を形成した。全ての層は窒素を流したグローブボックス(O₂とH₂Oの含有量:10 ppm)内でスピニングした(全ての後述する加工工程もこの中で行った)。重合体層の厚さは、スピニングおよび溶液濃度の両者の調節によって次のように設定した:共重合体は20 nm、MEHPPVは50 nm、およびPPVは50 nm以上。個々の重合体層および全体の重合体層の厚さは、デクタクIIA表面輪郭測定装置(Dektak IIA surface profiler)を用いて測定した。200°Cで真空中(10⁻⁴トル)にて12時間サンプルを熱変換し、前駆体重合体を変換した。カルシウム接点をサンプルの上に真空蒸着させ、サンプルを密封封止した。サンプルの面積は1 mm²とした。ここでは4つの多層デバイス構造について検討した。構成の詳細を表1にまとめると共に図3a~3dに示す。

図3aに示すデバイス1を形成するために、最初に共重合体(b)への前駆体を用いて20 nmの厚さで(層21)、インジウム-酸化錫被覆ガラス基板1をスピニングした。この層を乾燥させた後、PPV(a)への前駆体を230 nmの厚さで(層22)スピニングにより積層し、乾燥させた。最後に、MEHPPV(c)の層23を50 nmの厚さでスピニングにより積層した。層21および22はメタノールの溶液に積層し、層23はクロロホルムの溶液で積層し

熱処理後に普通溶剤に不溶性である共重合体の層である。この層は、発光領域への電荷担体の注入を可能としながら、陰極を化学的攻撃から遮蔽するバリア層として作用する。共重合体のこの層は、反応性の陰極から放出された移動性のイオンの重合体層を介する拡散に抵抗するように働く。更にこれは、強度、機械的剛性および高温における安定性をデバイスに与えるものでもある。更にこれは、必要な色や発光の高い効率のようなMEHPPVの望ましい性質を活用できるように、可溶性の重合体(MEHPPV)を保持するものである。図1bに示したものに代えてバリア層として使用することのできる他の共役重合体または他の重合体には、PPVのメトキシ置換前駆体重合体、ジメチルPPV、ジメチルPPV、ポリアニリンおよび誘導体、ポリビニルカルバゾール、ジメチルPPVと他のいずれかのより高いバンドギャップの重合体との配合物がある。

前記説明したように、インジウム-酸化錫被覆ガラス基板はデバイスの陽極として働く一方、カルシウム接点2は陰極として働く。これらにより、層を横切って電界をかけるのを可能とする手段が構成される。

ケイスレイ(Keithley)230電圧源を用いてITOに対して正のバイアスをかけることによりデバイスを駆動し、ケイスレイ195Aマルチメーターを用いて電流をモニターした。ITO基板を介して電界発光(EL)を観察した。一体化された光出力は、大面積の校正したシリコンフォトダイオードをフォトアンペアモードでモニターし、1 MΩの抵抗体に対する電圧としてフォト電流を測定した。スペクトル解像EL測定は、コデルグ(Coderg)PH1ダブルモノクロメーターとハママツR943-02光電子増倍管とを使用して行った。注入した電荷当り生成されたフォトンとしてここで定義する内部量子効率は、約5 cd/m²のデバイス輝度で測定した。内部量子効率を計算する際は、ブラウン(Brown)らにより著述された「合成金属(Synthetic Metals)」の1992年版の記事に記載されているように、ガラス基板による屈折の効果を考慮した。UV/可視吸収スペクトルは、シリカ基板上にスピニングした重合体のサンプル上で、パーキン・エルマー(Perkin Elmer)λ9分光光度計を用いて記録した。

4つのデバイス構成は、赤・黄・緑の色の発光を示す。これらのデバイスについての電気的および光学的特性を表1、並びに図2a、2bおよび4に示す。表

特表平7-509339 (6)

1では、ITO接点1から数字の順序で層を示す。図2aおよび2bでは、異なる厚さの組合せた重合体層は異なる駆動電圧を与えるが、これらは電界に対する電流密度について汎用的な曲線を与えるよう目盛を付していることを銘記すべきである。図2bは、4つのデバイスの電界電圧特性に対する電流密度を示す。図4は、種々のデバイスからの発光スペクトルを示す（スペクトルは、ピークの発光強度で輝かしいピーク高さを与えるようオフセットされ、標準化されたものである）。PPVおよび共重合体の単層デバイスからの発光スペクトルも示す。3つの重合体の吸収スペクトルも示すが（曲線g、h、i）（1のピーク $\pi-\pi^*$ 吸収係数を与えるよう標準化した）、異なる光のバンドギャップを示している。

図2aおよび2bは、順バイアス下での電流密度は、当初電界によって決定されることを明らかに示す（個々の層の厚さの合計により割った印加電圧として計算した）。ビー、エル、バーン（P. L. Burn）らによる前記参考文献で言及されたPPVおよびポリルPBD/PMMA層を用いて形成されたデバイスについて得られた結果と異なり、ここで検討したデバイスは重合体層の間の界面における空間電荷の大きい蓄積を示さない。また、金属電極層と接触する重合体についてのバンドギャップの小さな差異が、電荷注入のための閾値電界に実質的に影響を与えることもない。

種々の構造は所定範囲の異なる発光色を与えるが、これらを解析することにより、どの重合体層が励起子の放射活性減衰のための部位として作用しているかを特定することができる。

構造1は、単一の重合体層、この場合はMEHPPVの発光スペクトル特性を示すみの構造であった。PPVまたは共重合体層で減衰する励起子からの発光スペクトルに対する寄与はない。約2.35 eVのエネルギーでは発光がないためであるが、これに対してPPVおよび共重合体の両者の発光スペクトルは、2.35 eVで強い発光強度を有する。恐らくこのために、電子の注入がデバイスにおける制限過程となり、このため電子および正孔が電子注入カルシウム接点2に隣接する再結合帯域で出会うこととなる。MEHPPV層で形成された励起子が、より大きいバンドギャップを有する他の重合体層へと移動するのは好ましくない。同じ議論によって、PPV層からの発光スペクトルに対する寄与が何らないこと

は、この層では電子-正孔の捕獲（electron-hole capture）が生起しておらず、このため電界の影響下で電子はMEHPPV層を介してPPV層へと移動しないことを示している。共重合体およびPPV層は、正孔転送層として作用している。発光スペクトルは、驚くべきことに、熱変換過程はMEHPPVに損傷を与えず、またはこれを変化させないことも示している。

構造11は構造1と同一の重合体層の組合せを有するが、他の様式で構成されたものである。このデバイスの発光スペクトルは、発光は1.55 eV未満から2.5 eVを越えて広い。1.75 eVでは、PPVおよび共重合体の両者は無視し得る発光であるが、サンプル11の発光はなおピーク発光の15%を越えており、これはMEHPPV層に局在する励起子の放射活性の減衰による害である。同様に、2.35 eVではMEHPPVの発光はゼロであるが、サンプル11の発光は、このサンプルについてのピーク発光のなお30%を越えているため、このエネルギーにおける発光は共重合体またはPPV層に局在する励起子の減衰による。従って、このデバイスは、明らかに1を越える重合体層から発光する共役重合体デバイスの例である。種々の重合体層における励起子の発生の性状は後に説明する。

構造111は、構造11の場合と極めて類似する発光スペクトルを有する。従って、このデバイスの発光は、前記説明したのと同じ理由により、MEHPPV層およびPPVまたは共重合体層の少なくとも1つに局在する励起子の減衰によって影響される。付加的な共重合体層は、発光スペクトルに対しては無視し得る効果を有するものであると考えられ、ITOに隣接する付加的な共重合体層には励起子は実際に局在しないと推定される。このデバイスも、MEHPPVが他の層によって両方の接点から分離されているために、重合体多層デバイスの塊質の中で励起子の減衰が生起する例である。

構造1Vは、PPV層および共重合体層の両者からの寄与のある発光スペクトルを有する。発光スペクトルは、2.07、2.26および2.39 eVでフォノン構造を示すが、これは共重合体におけるよりも明瞭であるにも拘らず、PPVの場合より明白なものではない。

これらのデバイスは負および正の電極における電子および正孔の注入によって

作動し、電子-正孔捕獲を伴って励起子を形成し、これがその後放射活性をもつて減衰し得る。幾つかの重合体の層の導入に伴う電流密度-電界の強さの大きな変化はないため、恐らく、これらの層の間の界面における空間電荷の蓄積に帰着する電荷の封じ込めは殆どまたは全くない。よって、内部電界の歪みは殆どなく、電荷注入および電荷移動の条件は、類似するバンドギャップを有する幾つかの重合体の層の存在によってそれ程影響を受けない。

構造11-1Vでは、幾つかの重合体層における発光は、50 nmを越える合計の厚さの発光帯域で観察することができる。この広い発光帯域を生じさせる移動性の分子種を同定するのは興味深い。移動性の分子種の2つの候補は、(i)電荷担体および(ii)中性励起子である。これらの荷電した分子種および中性の分子種の挙動に応じて、広い電子-正孔捕獲帯域が狭小であるものの、励起子の拡散が広い発光帯域を生成するよう作用する限界からの範囲における挙動が見られるのを期待することができる。

従って、エレクトロルミネッセンス装置内における共役重合体の層の正確な厚さおよび配置を、ここに説明するモデルを参照して、重合体バンドギャップ、重合体における電子-正孔移動度、および励起子拡散の寿命に関する値を知ることから確認することができる。最初に2つの単純なモデルによってこれらの事例を概説し、2つの機構によって生ずる幅の見積りを与えるものとする。

(i) 電子-正孔捕獲帯域の幅

電子-正孔捕獲がクーロン引力によって媒介され、半径r捕獲（ $r_{capture}$ ）の球体内で生起するものとし、この引力は熱エネルギーを越えると考えよう。すると：

$$kT = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{capture}}$$

$$\therefore r_{capture} \leq \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

相対誘電率 ϵ_r について約4の値をとるとすると、室温ではおよそ $r_{capture} \approx 14$ nmとなる。デバイスを介する電荷のドリフトについての単純なモデルから、界面における担体転送のバリアの非存在下では、正および負の電荷担体の空間電荷密度は低く、電子-正孔捕獲帯域の幅は、例11-1Vで使用した重合体層の厚さの範囲にあるとモデル化できる。電流密度jおよび担体移動度 μ の電界Fでは、担体密度pは次の式によって与えられる：

$$p = j / e v = j / e F \mu$$

$j = 1$ mA/cm² および $F = 10^5$ V/mの典型的なデバイスの動作値をとり、大半の類似する共役重合体において観察されているように、移動度 $\mu = 10^{-4}$ cm²/Vsと仮定すると、p型の担体は担体密度 $p = 6.2 \times 10^{10}$ m⁻³を与える。これは約120 nmの担体-担体分離を与えるものである。

電子が移動度 μ を有するとすると、時間tにおいて電子が受ける衝突の数は $(F(\mu_e + \mu_h))p\sigma$ である（式中、 σ は衝突断面積である）。全ゆる衝突が捕獲に帰着すると仮定すると、次の式によって与えられる電子-正孔捕獲帯域の幅 W_{eh} を見積ることができる：

$$W_{eh} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p)p\sigma} = \frac{\mu_n \mu_p F}{(\mu_n + \mu_p)\sigma} = \frac{\mu_n}{(\mu_n + \mu_p)p r_{capture}^2}$$

ここでの値を使用し、前記見積った正孔の移動度に基づき、かつ輝かしい電子および正孔の移動度を仮定すると、およそ $W_{eh} \approx 4000$ nmの値となることが分る。この幅は、ここで認められるより遙かに大きく、陰極付近の遙かに小さい厚さへ

の目じめは、過かに低い電子の移動度に起因すると考えられる。

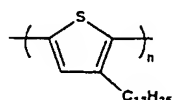
(i i) 励起子拡散長さ

起点からの変位の固有分散 $1^2 \sim D\tau$ を有する単純な励起子拡散式を想定することができる。0.25 ns を越える励起子の寿命 τ が P P V において測定されている。分子半導体における拡散係数 D の大きさの典型的な値は $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度であり、これらの共役重合体における係数はこれを越えない。従って、これらの値は、1~5 nm の励起子の拡散長さの見積りを与える。

多層発光は構造 I ~ I V においてのみ観察されるが、最初に構造 I の解析を考えることは有意義である。構造 I の発光スペクトルは M E H P P V の単一重合体層に特徴的であるため、再結合帯域は恐らく M E H P P V 層の 50 nm の厚さ内に限られる。前記した解析から、電子の移動度が $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$ 未満である場合は、このような帯域厚さは、クーロン相互作用による電子-正孔捕獲に対してのみ一貫性のあるものである。有機半導体における少数の担体の移動度は、多数の担体のものよりしばしば有意に小さいため、これが真相であると考えられる。他の説明としては、M E H P P V 層から P P V 層への電子の移動に対するバリアがあるため、再結合帯域が M E H P P V 層に制限されるというものである。

既に示したように、構造 I ~ I V においては、スペクトルシフトは、カルシウム接点に隣接するだけに止まらず層内で発光が生起することを示している。発光層の幅は電子-正孔捕獲帯域の幅に従って、決定されるというシナリオでは、電子は P P V から M E H P P V へと通過するため、これらの全ての構造における電子の移動に対するバリアは存在しない。このように、電子-正孔捕獲帯域は、幾つかの重合体層を介して延在し、構造 I ~ I V においては 200 nm 以上に渡っている。よって励起子は幾つかの異なる重合体層で形成された後、幾つかの重合体層で放射活性をもって減衰し、観察された発光スペクトルを与える。よって、構造 I においては、再結合帯域は電子注入接点の 50 nm 以内であり、1つの層のみからの発光が観察される。M E H P P V 層を出る電子の移動に対するバリアのために、再結合帯域は恐らくこの構造では制限される。

本発明者らは、これらのエレクトロルミネッセンス装置における特徴的な発光帯域の幅は、一部は電子-正孔捕獲についての統計処理により決定されると考え



この重合体は、ドデシル側鎖によって可溶性であり、例えば、クロロホルムの溶液から処理される。これは良好なホトルミネッセンスを示し、エレクトロルミネッセンス装置において機能することが示された。

例 I の 2 つの前駆体経路層に代えて、ITO 接点 I 上で P 3 D T の層 (厚さ 500 nm) を用い、更に頂部にスピンコートして 100 nm の厚さとした P P V 前駆体層を用い、その後に加熱して P P V へと変換し (200 °C、12 時間)、例 I と同様の様式でデバイスを製造した。最終段階としてこの上にカルシウムを蒸着した。

これらの特定の厚さは成功するものであることが分ったが、P 3 D T については 500 nm 未満の厚さを有するのが望ましい。両者の層の少なくとも一部がデバイスの発光帯域にあるという条件で、これは許容し得るものである。

このデバイスは電荷注入について高い閾値電圧を示し、容易に見ることのできる発光を与えるには 80 V 以上を必要とする。この高い駆動電圧は、P 3 D T 層の相当な厚さによるものである。このデバイスについての量子効率約 0.08 % であると認められた。

出力された光は内視では深い赤であると観察され、相当に P P V の赤に対して P 3 D T の発光の特徴を示した。P P V 層からの発光は P 3 D T 層を介して目視されたが、ITO/ガラス基板は、P 3 D T による P P V の発光の吸収によって強く減衰されたようである (P P V の発光は、より低いバンドギャップを有するため、P 3 D T の吸収バンドに該当する)。

このデバイスは幾つの特徴を示す：

(i) 発光は、陰極に直ぐ隣接していない層で生成される。P P V 層からも発

光が観察されることが理由あるものとして期待される (例 I 参照)。したがってこれは多層発光デバイスの他の例であるが、1つの層が他の層によって生成された光を吸収する問題が重合体層の厚さにより回避されるよう、最適には改変されるべきである。

第 2 に、1つの層から他の層への励起子の拡散がある可能性がある。P P V における一重項励起子についての放射活性寿命は 1 ns 程度である。測定されたホトルミネッセンスの寿命はそれより短く、競合する非放射活性の減衰機構があることを示すが、寿命は室温では 250 ps 以上であり、これは減衰の前に重合体を介する励起子の拡散を可能とするものである。P P V の層内における光励起によって生成した励起子の移動についての証拠は、吸収およびホトルミネッセンススペクトルの比較によって与えられる。吸収スペクトルにおいて予測されるフォノン構造が駆逐されるよう、顕微共役長さ、従って、バンドギャップにおける相当な広がり示す重合体サンプルにおいてさえ、発光スペクトルは明確なバイプロニック構造を示し、このように発光の前に形成された励起子が、中断されない共役の最大長さをもって、従って、より低いバンドギャップをもって頂部分を移動したことを示している。励起子の拡散は分子半導体においては十二分に研究されており、これらの共役重合体層における条件下では、直接ホッピングまたはフェルスター (Förster) 転送によって生起すると考えられる。半導体中にドーパントとして選択的に導入することのできる、より長い波長の発光を有する発色団へのエネルギー転送は、十分に研究された現象である。

この発明の更なる例を以下に説明する。M E H P P V に代えて、異なる可溶性の共役重合体を使用する。使用する重合体はポリ (3-ドデシルチエニレン)、P 3 D T であり、その化学構造は次の通りである：

光が観察されることが理由あるものとして期待される (例 I 参照)。したがってこれは多層発光デバイスの他の例であるが、1つの層が他の層によって生成された光を吸収する問題が重合体層の厚さにより回避されるよう、最適には改変されるべきである。

(i i) 更に、これは前駆体重合体の層が可溶性の重合体層上に逐次載置されたデバイスであって、重合体の異なる溶解度の利点があり、共役形態へ変換するのに必要な熱処理の後にも構造が現存するものである。

産業上の利用可能性

以上をまとめると、本発明者らは、1 を越える層からの発光を伴う多層エレクトロルミネッセンス装置を製造できることを突き止めた。この種の多層構造は、所定範囲の用途においてデバイス特性を調節するために使用することができる。例えば、少なくとも 2 つの重合体層を同時に発光させるよう配置することができる。これにより、単層で達成できる場合より広いスペクトルの生成が可能となり (構造 I ~ I V および I V 参照)、白色光源の製造を可能とすることができる。

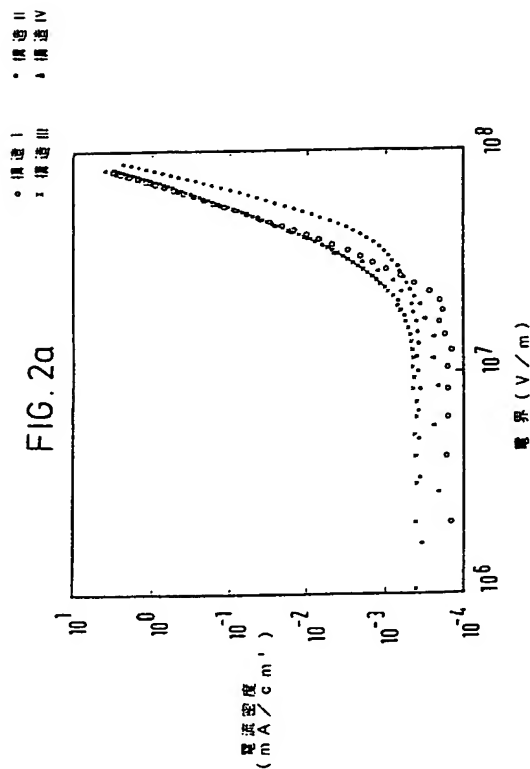
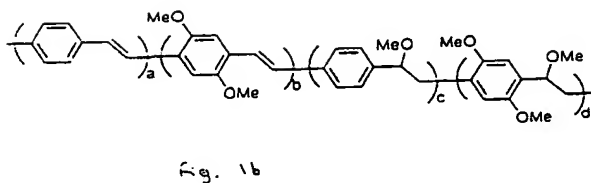
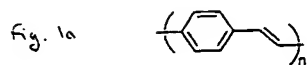
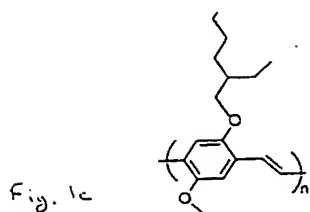
突き止めた特に重要な点は、発光が生起するデバイスの領域を十分に広く配置することができるため、幾つかの重合体層が同時に発光することができるというものである。恐らくこの理由は、第 1 に、2 つの重合体層の間の界面で電荷の捕獲がない状態では、電子-正孔捕獲過程は少なくとも 50 ナノメートルの重合体の厚さを必要とし、このためこの厚さの領域で励起子が形成されることにある。第 2 に、一旦形成された励起子は減衰する前に拡散し得て、この拡散の過程により発光帯域の幅を更に広げることができる。本発明者らは、最適の性能のためには、以下の点を考慮するようデバイスを製造すべきであることを特定した。例から明らかに、発光は通常は陰極に隣接する重合体の領域から見られるものである。このことは、電子の注入は正孔の注入より困難であり、かつ/または電子は正孔より低い移動度を有することを示す。したがって、1 を越える層からの発光は、適切な層を陰極に密接して付着させたデバイスで達成される可能性が高い。他の決定的な特徴は重合体層のバンドギャップである。重合体層の不適切な

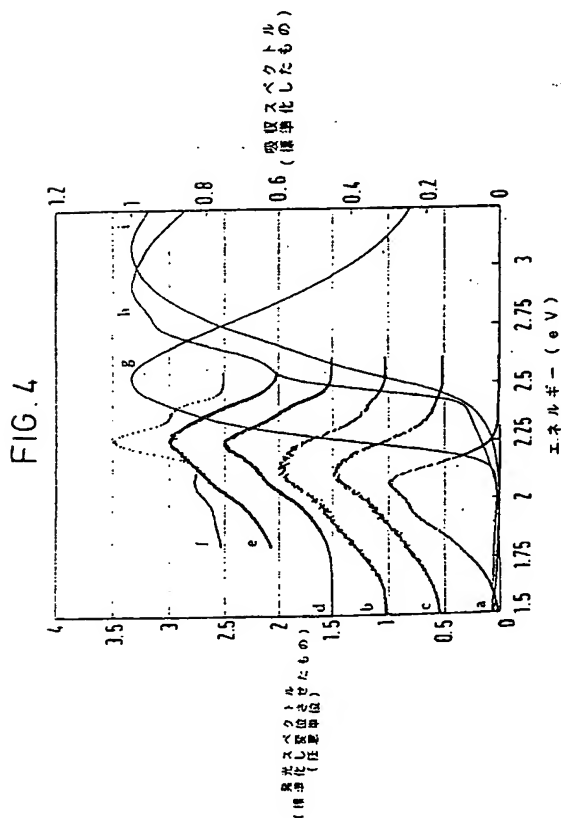
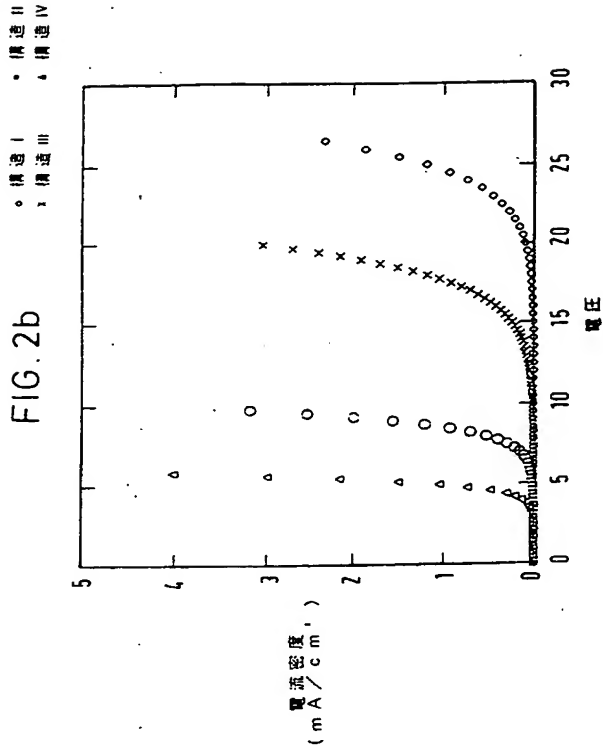
順序付けは、陰極に隣接して低いバンドギャップの重合体 (MEHPPV) が存在する例 I で認められたように、1つの層内における励起子の完全な捕獲に帰着し得る。よって、好ましくはバンドギャップは、電荷担体の輸送および捕獲を助成するような順序とする。

表 I : 4つの多層エレクトロルミネッセンス装置の特性

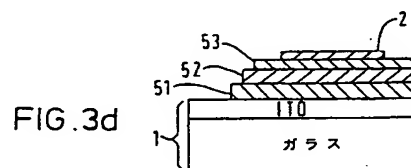
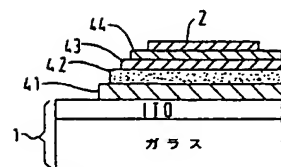
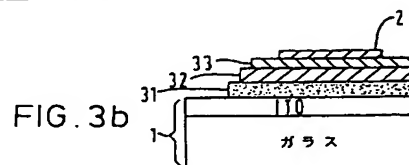
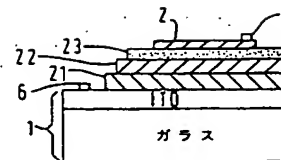
サンプル番号	I	II	III	IV
層 1 厚さ (nm)	共重合体 20	MEHPPV 50	共重合体 20	共重合体 20
層 2 厚さ (nm)	PPV 230	PPV 50	MEHPPV 50	PPV 30
層 3 厚さ (nm)	MEHPPV 50	共重合体 20	PPV 150	共重合体 20
層 4 厚さ (nm)			共重合体 20	
発光の色	赤	オレンジ	オレンジ	黄
量子効率, η (%)	0.30	0.22	0.24	0.16
生成に必要な電界 (V/cm) :				
1 mA cm ⁻²	8.0 × 10 ⁵	7.1 × 10 ⁵	7.4 × 10 ⁵	7.1 × 10 ⁵
2 mA cm ⁻²	8.6 × 10 ⁵	7.7 × 10 ⁵	7.9 × 10 ⁵	7.7 × 10 ⁵

重合体層 I は、ITO 接点の頂部に直接スピンコートした。カルシウム接点は、重合体層 3 (またはデバイス III の場合は重合体層 4) の頂部に蒸着した。





特表平7-509339 (9)



国際調査報告 PCT/GB 93/01574

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <small>For earlier classification systems apply, without amendment</small> According to International Patent Classification (IPC) or to both Patent Classification and IPC Int.Cl. 5 H05B33/14; H05B33/10; C09K11/06																	
2. FIELD OF SEARCH H05B33/14; C09K11/06																	
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category</th> <th>Document or Documents</th> <th>Relevant to the Invention</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>E</td> <td>EP, A, 0 553 950 (TOSHIBA) 4 August 1993 see claims 1-14; example 35</td> <td>1-7, 10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP, A, 0 443 861 (SUMITOMO) 28 August 1991 cited in the application see claims 1-14</td> <td>1-3, 11-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP, A, 0 390 551 (TOSHIBA) 3 October 1990 see claims 1-16</td> <td>1-7, 10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO, A, 9 203 491 (CAMBRIDGE RESEARCH) 5 March 1992 see claims 1-28</td> <td>11-13</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Document or Documents	Relevant to the Invention	E	EP, A, 0 553 950 (TOSHIBA) 4 August 1993 see claims 1-14; example 35	1-7, 10	A	EP, A, 0 443 861 (SUMITOMO) 28 August 1991 cited in the application see claims 1-14	1-3, 11-14	A	EP, A, 0 390 551 (TOSHIBA) 3 October 1990 see claims 1-16	1-7, 10	A	WO, A, 9 203 491 (CAMBRIDGE RESEARCH) 5 March 1992 see claims 1-28	11-13
Category	Document or Documents	Relevant to the Invention															
E	EP, A, 0 553 950 (TOSHIBA) 4 August 1993 see claims 1-14; example 35	1-7, 10															
A	EP, A, 0 443 861 (SUMITOMO) 28 August 1991 cited in the application see claims 1-14	1-3, 11-14															
A	EP, A, 0 390 551 (TOSHIBA) 3 October 1990 see claims 1-16	1-7, 10															
A	WO, A, 9 203 491 (CAMBRIDGE RESEARCH) 5 March 1992 see claims 1-28	11-13															
4. STATE OF THE ART Date of the International Search Report: 29 SEPTEMBER 1993 Date of the International Search Report: 12.10.93 International Searching Authority: EUROPEAN PATENT OFFICE Signature of International Searching Authority: DROUOT H.C.																	

86. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Character or Definition, and indication, where appropriate, of the relevant passage	Reference to Class No.
A	WO/A.9 203 490 (CAMBRIDGE RESEARCH) 5 March 1992 cited in the application see claims 1-51	11-13, 15
A	WO/A.9 013 148 (CAMBRIDGE RESEARCH) 1 November 1990 cited in the application see claims 1-27	1-3, 11-13

This table lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are as mentioned in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is to be kept aware of these patent family members and may give for the purposes of information. 29/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0553950	04-08-93	None	
EP-A-0443861	28-08-91	JP-A- 3244630 JP-A- 3273087 JP-A- 4145192	31-10-91 04-12-91 19-05-92
EP-A-0390551	03-10-90	JP-A- 3230583 JP-A- 3230584 JP-A- 3115486	14-10-91 14-10-91 16-05-91
WO-A-9203491	05-03-92	AU-A- 8436091 AU-A- 8501691 CA-A- 2089481 CA-A- 2089482 EP-A- 0544771 EP-A- 0544795 WO-A- 9203490	17-03-92 17-03-92 25-02-92 25-02-92 09-06-93 09-06-93 05-03-92
WO-A-9203490	05-03-92	AU-A- 8436091 AU-A- 8501691 CA-A- 2089481 CA-A- 2089482 EP-A- 0544771 EP-A- 0544795 WO-A- 9203491	17-03-92 17-03-92 25-02-92 25-02-92 09-06-93 09-06-93 05-03-92
WO-A-9013148	01-11-90	AU-B- 626415 AU-A- 5428590 EP-A- 0423283 JP-T- 4500582	30-07-92 16-11-90 24-04-91 30-01-92

For more details about the patent family members, see the Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93

フロントページの続き

- (72)発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナ
ー
イギリス国、ケンブリッジ シャイアー
エスジー8 5キューティー ニュー ウ
ィンポール ケンブリッジ ロード 48
- (72)発明者 バーン ポール レスリー
イギリス国、オックスフォード オーエッ
クス1 3キューワイ サウス パークス
ロード ダイソン ベリンズ ラボラトリ
ー (番地なし)

- (72)発明者 クラフト アルノ
ドイツ連邦共和国、ディー40231 デュッ
セルドルフ カールゲッセン ストラ
ーセ 170
- (72)発明者 ブラウン アダム リチャード
オランダ国、ヴァル ケンスワード
553 ビーイー デクレイエンピーク
199
- (72)発明者 バローグス ジェリミー ヘンリー
イギリス国、ケンブリッジ シービー5
8エヌエイチ リバーサイド 51
- (72)発明者 グリーンハム ネイル
イギリス国、ケンブリッジ シービー2
1ティーエル トリニティー レーン ク
レア カレッジ (番地なし)